

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-294480  
(P2001-294480A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 35/10

C 2 2 C 29/12

4 G 0 3 0

C 2 2 C 29/12

C 0 4 B 35/10

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108674(P2000-108674)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 594081397

株式会社超高温材料研究所

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 和久 芳春

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株  
式会社超高温材料研究所山口研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

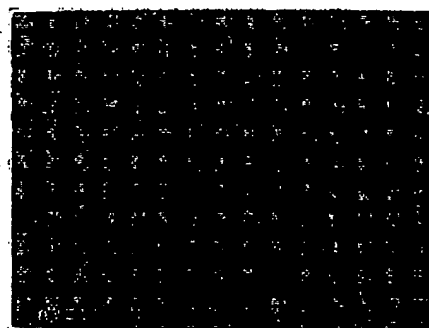
(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(57) 【要約】

【課題】 1700℃の温度において700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。

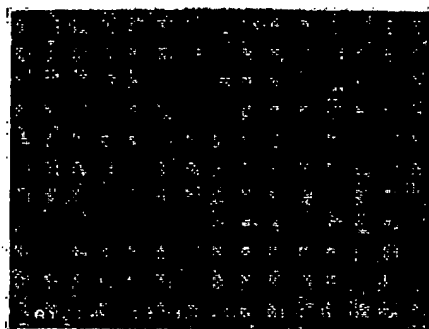
【解決手段】 A) 酸化アルミニウム、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物、C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であるセラミックス複合材料。

図1



(ア)

(イ)



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294480

(P2001-294480A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマート\* (参考)

C 0 4 B 35/10

C 2 2 C 29/12

4 G 0 3 0

C 2 2 C 29/12

C 0 4 B 35/10

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108674 (P2000-108674)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 594081397

株式会社超高温材料研究所

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 和久 芳春

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株

式会社超高温材料研究所山口研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

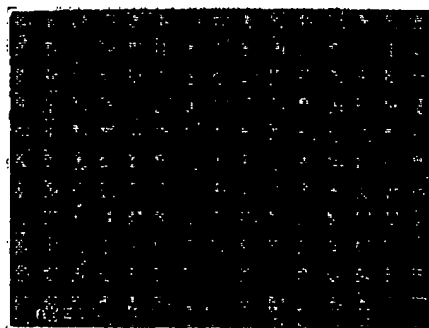
(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(57) 【要約】

【課題】 1700℃の温度において700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。

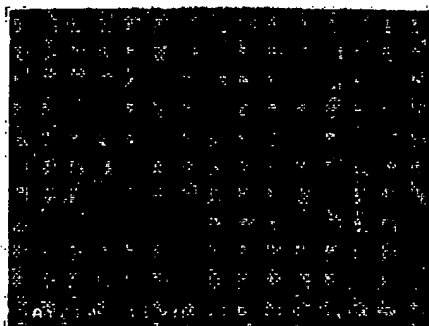
【解決手段】 A) 酸化アルミニウム、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物、C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であるセラミックス複合材料。

図1



(ア)

(イ)



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 酸化アルミニウム (A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される熔融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 前記3相の結晶相が均一に分布し、1相又は2相の結晶相からなる粗大結晶部分がない請求項1に記載のセラミックス複合材料。

【請求項3】 凝固体中にコロニー及びポイドが存在しない請求項1又は2に記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 少なくとも1つの結晶相が単結晶で構成されている請求項1から3までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 前記C相の酸化ジルコニウムが希土類金属又は他の金属の酸化物で安定化されている請求項1から4までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、室温から高温までの広い温度範囲に亘って機械的強度を維持し、1500℃以上の高温に曝露される環境下においても、構造材料や機能材料としての使用に耐えるセラミックス複合材料に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 高温下で使用可能なセラミックス材料としては、SiC或いはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が期待され、その利用に向けて多くの研究が為されてきた。しかしながら、これらの材料は十分な高温特性を示さず、その実用化はすすんでいない。その解決方法の一つとして、SEP社によって開発された化学気相含浸法によるSiC/SiC複合材料が、現時点における世界最高の高温材料として脚光を浴び、その利用についての研究開発が進められている。しかし、この材料は、非酸化物系材料であることから耐酸化特性に限界が在り、その使用温度は1400℃以下とされており、この欠点の克服は本質的に困難である。

【0003】 一方、耐酸化特性に優れた材料としては、酸化物系のセラミックスが存在する。しかし、酸化物系セラミックスは、一般的に、高温で容易に変形するため、従来、高負荷の作用する環境下での構造材料としては使えない欠点を有すると考えられている。しかし、酸化物系セラミックスは、逆に、機械的特性を改善しこの欠点を克服すれば、高温構造材料としての幅広い用途が

期待できると考えることもできるものである。

【0004】 本発明者等は、高温下における機械的特性が改善された酸化物系セラミックスの開発を進め、既に、酸化アルミニウム相と、酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物から構成される複合酸化物の相との複合相の凝固体から成るセラミックス複合材料を提案してきた (例えば、特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、及び、特開平9-67194号公報)。これらのセラミックス複合材料は、従来の焼結材料の欠点である、高温における強度の低下を克服した点で画期的なものである。しかし、そこで開示されている材料の一つであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、高温 (1600℃) における曲げ強度は410MPaであり、ガスタービンブレードへの応用を考えると、更に強度を向上することが必要である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についても同様で強度を向上する必要がある。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合セラミックスは1600℃においても優れた曲げ強度を示すが、この材料は融点が1760℃であるため、1700℃以上の温度で使用できないという問題がある。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の従来品に比して更に優れた高温強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。具体的には、1600℃～1700℃の温度において、例えば700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の開発を目的とする。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウムが単相又は複合酸化物相の凝固体として存在する複合材料が、上記課題の解決されたセラミックス複合材料となることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、  
A) 酸化アルミニウム (A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される熔融凝固体であり、組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料に関する。以下に、本発明を詳しく説明する。

##### 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のセラミックス複合材料は、化学成分として、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、及び酸化ジルコニウムからなり、構造的には、こ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 酸化アルミニウム (A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される熔融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 前記3相の結晶相が均一に分布し、1相又は2相の結晶相からなる粗大結晶部分がない請求項1に記載のセラミックス複合材料。

【請求項3】 凝固体中にコロニー及びボイドが存在しない請求項1又は2に記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 少なくとも1つの結晶相が単結晶で構成されている請求項1から3までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 前記C相の酸化ジルコニウムが希土類金属又は他の金属の酸化物で安定化されている請求項1から4までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温から高温までの広い温度範囲に亘って機械的強度を維持し、1500℃以上の高温に曝露される環境下においても、構造材料や機能材料としての使用に耐えるセラミックス複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】高温下で使用可能なセラミックス材料としては、SiC或いはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が期待され、その利用に向けて多くの研究が為されてきた。しかしながら、これらの材料は十分な高温特性を示さず、その実用化はすすんでいない。その解決方法の一つとして、SEP社によって開発された化学気相浸法によるSiC/SiC複合材料が、現時点における世界最高の高温材料として脚光を浴び、その利用についての研究開発が進められている。しかし、この材料は、非酸化物系材料であることから耐酸化特性に限界が在り、その使用温度は1400℃以下とされており、この欠点の克服は本質的に困難である。

【0003】一方、耐酸化特性に優れた材料としては、酸化物系のセラミックスが存在する。しかし、酸化物系セラミックスは、一般的に、高温で容易に変形するため、従来、高負荷の作用する環境下での構造材料としては使えない欠点を有すると考えられている。しかし、酸化物系セラミックスは、逆に、機械的特性を改善しこの欠点を克服すれば、高温構造材料としての幅広い用途が

期待できると考えることもできるものである。

【0004】本発明者等は、高温下における機械的特性が改善された酸化物系セラミックスの開発を進め、既に、酸化アルミニウム相と、酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物から構成される複合酸化物の相との複合相の凝固体から成るセラミックス複合材料を提案してきた (例えば、特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、及び、特開平9-67194号公報)。これらのセラミックス複合材料は、従来の焼結材料の欠点である、高温における強度の低下を克服した点で画期的なものである。しかし、そこで開示されている材料の一つであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、高温(1600℃)における曲げ強度は410MPaであり、ガスタービンブレードへの応用を考えると、更に強度を向上することが必要である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についても同様に強度を向上する必要がある。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合セラミックスは1600℃においても優れた曲げ強度を示すが、この材料は融点が1760℃であるため、1700℃以上の温度で使用できないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来品に比して更に優れた高温強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。具体的には、1600℃～1700℃の温度において、例えば700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の開発を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウムが単相又は複合酸化物相の凝固体として存在する複合材料が、上記課題の解決されたセラミックス複合材料となることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

A) 酸化アルミニウム (A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される熔融凝固体であり、組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料に関する。以下に、本発明を詳しく説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックス複合材料は、化学成分として、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、及び酸化ジルコニウムからなり、構造的には、こ

れら酸化物が単独及び／又は他の酸化物との複合酸化物を形成し、夫々が単結晶相または多結晶相として、コロニーや粒界相を生成することなく分散して存在する凝固体である。本発明者らは、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を含む2相又は3相以上の酸化物結晶相から構成される凝固体からなるセラミックス複合材料について検討を進める過程で、予想外にも、酸化アルミニウム相と、希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相と共に、酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を特定範囲内の量だけ共存させると、従来の凝固体セラミックス複合材料と比べて顕著に微細化された結晶組織が得られると共に、1700℃の高温強度も顕著に向上することが可能であることを見出し、本発明を完成した。酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相の2相から構成される凝固体では、各結晶相の寸法は一般的に10 $\mu$ m～250 $\mu$ mの大きさであるのに対して、本発明の3相系では一般的に0.1～10 $\mu$ mの大きさの微細な組織が得られ、この結晶組織の相違は、例えば、図1（実施例）と図9（従来例）の顕微鏡写真を比較対照すれば明らかである。本発明者らの検討によれば、理由は明らかでないが、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相に対して、特定範囲内の量の酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相が加わることで、凝固体の結晶組織が顕著に微細化された。具体的には、このような微細な結晶組織を得るためには、凝固体の化学成分組成が、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることが必要である。上記範囲を外れると、1相又は2相からなる粗大結晶部分が発生して均一に微細な結晶組織を得ることはできない。本発明のセラミックス複合材料の化学組成としては、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムの三元共晶組成であると、粗大結晶部分の発生をより容易に抑制できる点で、最も好ましい。また、各成分組成がこの範囲内であれば、三元共晶組成から外れても、作製条件を変えることにより均一な組織を得ることが可能であるが、外れの程度が大きくなる程、均一組織の確保はより困難になることから、各成分組成が、三元共晶組成から±5モル%以内の範囲にあるのが好ましく、三元共晶組成であるのが特に好ましい。本発明のセラミックス複合材料は、製造条件を制御することによりコロニー、ポイドのない均一な結晶組織とすることができる。また一般的な焼結体に存在する粒界相は存在しない。さらに、製造条件を制御することより、セラミックス複合材料を構

成する酸化物及び複合酸化物の3つの結晶相は、全てが単結晶、2つの相が単結晶で他の相が多結晶、1つの相が単結晶で他の相が多結晶、全ての相が多結晶の各組合せからなるセラミックス材料を得ることができる。何れも特性的に十分なものを与えるが、強度の観点からは少なくとも一つの相が単結晶で存在することが望ましく、二つ以上の相が単結晶で存在すれば更に好ましい。なお、本発明において「単結晶」とは、X線回折分析において特定の結晶面からの回折ピークのみが観察される状態の結晶構造を意味する。本発明のセラミックス複合材料の凝固体中において、A相は $\alpha$ -酸化アルミニウム単独からなる結晶相である。B相は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物からなる結晶相である。希土類金属酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ などが挙げられる。酸化アルミニウムと希土類金属酸化物は、希土類金属の種類に応じてガーネット構造、ペロブスカイト構造などの構造を有する複合酸化物を生成する。例えば、酸化イットリウム、酸化エルビウムはガーネット構造の複合酸化物を生成し、酸化ガドリニウムはペロブスカイト構造の複合酸化物を生成する。いずれも強度的に優れたセラミックス複合材料であるが、ガーネット構造の複合酸化物は耐熱性の点で特に優れている。B相の酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物は、比較的容易に他の金属酸化物を固溶（置換も含む）することができ、酸化ジルコニウムを固溶した三元の複合酸化物として存在し得る。C相は、酸化ジルコニウム単独相から成るか、又は酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物から構成される。特に、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類金属酸化物（但し、PrとLuは安定化効果が小さいと言われている）が固溶してその固溶量に応じて安定化されることが知られているので、これらの希土類金属酸化物との複合酸化物は好適である。酸化ジルコニウムが希土類金属酸化物によって安定化されると、機械的強度が向上する。従って、本発明のセラミックス複合材料では酸化ジルコニウムが安定化されるのに十分な相対量の希土類金属酸化物が含まれることが好ましい。とりわけ、部分安定化ジルコニア、完全安定化ジルコニアと呼ばれる組成は特に好ましい。しかし、これらに限定されるわけではない。また、本発明のセラミックス複合材料は、構成する酸化物以外の酸化物を添加して、本発明のセラミックス複合材料を構成する酸化物の少なくとも1つに固溶又は析出させる、あるいは相の界面に存在させて、機械的性質や熱的性質を変化させることも可能である。特に、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは酸化ジルコニウムに固溶して安定化する作用があるので、

れら酸化物が単独で及び／又は他の酸化物との複合酸化物を形成し、夫々が単結晶相または多結晶相として、コロニーや粒界相を生成することなく分散して存在する凝固体である。本発明者らは、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相とを含む2相又は3相以上の酸化物結晶相から構成される凝固体からなるセラミックス複合材料について検討を進める過程で、予想外にも、酸化アルミニウム相と、希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相と共に、酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を特定範囲内の量だけ共存させると、従来の凝固体セラミックス複合材料と比べて顕著に微細化された結晶組織が得られると共に、1700℃の高温強度も顕著に向上することが可能であることを見出し、本発明を完成した。酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相の2相から構成される凝固体では、各結晶相の寸法は一般的に10 $\mu$ m～250 $\mu$ mの大きさであるのに対して、本発明の3相系では一般的に0.1～10 $\mu$ mの大きさの微細な組織が得られ、この結晶組織の相違は、例えば、図1（実施例）と図9（従来例）の顕微鏡写真を比較対照すれば明らかである。本発明者らの検討によれば、理由は明らかでないが、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相に対して、特定範囲内の量の酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相が加わることにより、凝固体の結晶組織が顕著に微細化された。具体的には、このような微細な結晶組織を得るためには、凝固体の化学成分組成が、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることが必要である。上記範囲を外れると、1相又は2相からなる粗大結晶部分が発生して均一に微細な結晶組織を得ることはできない。本発明のセラミックス複合材料の化学組成としては、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムの三元共晶組成であると、粗大結晶部分の発生をより容易に抑制できる点で、最も好ましい。また、各成分組成がこの範囲内であれば、三元共晶組成から外れても、作製条件を変えることにより均一な組織を得ることが可能であるが、外れの程度が大きくなる程、均一組織の確保はより困難になることから、各成分組成が、三元共晶組成から±5モル%以内の範囲にあるのが好ましく、三元共晶組成であるのが特に好ましい。本発明のセラミックス複合材料は、製造条件を制御することによりコロニー、ポイドのない均一な結晶組織とすることができる。また一般的な焼結体中存在する粒界相は存在しない。さらに、製造条件を制御することより、セラミックス複合材料を構

成する酸化物及び複合酸化物の3つの結晶相は、全てが単結晶、2つの相が単結晶で他の相が多結晶、1つの相が単結晶で他の相が多結晶、全ての相が多結晶の各組合せからなるセラミックス材料を得ることができる。何れも特性的に十分なものを与えるが、強度の観点からは少なくとも一つの相が単結晶で存在することが望ましく、二つ以上の相が単結晶で存在すれば更に好ましい。なお、本発明において「単結晶」とは、X線回折分析において特定の結晶面からの回折ピークのみが観察される状態の結晶構造を意味する。本発明のセラミックス複合材料の凝固体中において、A相は $\alpha$ -酸化アルミニウム単独からなる結晶相である。B相は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物からなる結晶相である。希土類金属酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ などが挙げられる。酸化アルミニウムと希土類金属酸化物は、希土類金属の種類に応じてガーネット構造、ペロプスカイト構造などの構造を有する複合酸化物を生成する。例えば、酸化イットリウム、酸化エルビウムはガーネット構造の複合酸化物を生成し、酸化ガドリニウムはペロプスカイト構造の複合酸化物を生成する。いずれも強度的に優れたセラミックス複合材料であるが、ガーネット構造の複合酸化物は耐熱性の点で特に優れている。B相の酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物は、比較的容易に他の金属酸化物を固溶（置換も含む）することができ、酸化ジルコニウムを固溶した三元の複合酸化物として存在し得る。C相は、酸化ジルコニウム単独相から成るか、又は酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物から構成される。特に、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類金属酸化物（但し、PrとLuは安定化効果が小さいと言われている）が固溶してその固溶量に応じて安定化されることが知られているので、これらの希土類金属酸化物との複合酸化物は好適である。酸化ジルコニウムが希土類金属酸化物によって安定化されると、機械的強度が向上する。従って、本発明のセラミックス複合材料では酸化ジルコニウムが安定化されるのに十分な相対量の希土類金属酸化物が含まれることが好ましい。とりわけ、部分安定化ジルコニア、完全安定化ジルコニアと呼ばれる組成は特に好ましい。しかし、これらに限定されるわけではない。また、本発明のセラミックス複合材料は、構成する酸化物以外の酸化物を添加して、本発明のセラミックス複合材料を構成する酸化物の少なくとも1つに固溶又は析出させる、あるいは相の界面に存在させて、機械的性質や熱的性質を変化させることも可能である。特に、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは酸化ジルコニウムに固溶して安定化する作用があるので、

好適な添加物である。

【0008】最終製品中の各金属の存在形態が酸化物であること、及び、製造においては減圧下空気中における高温の工程を通ることから、本発明の複合材料の原料としては、各種金属塩等の使用も可能であるが、重量減少が少なく有害物質を出さないこと、及び入手の容易さ等種々の要因から、当然、酸化物が最も好ましい出発原料物質である。

【0009】原料酸化物の混合は、一般的に行われている粉体混合方法が、乾式、湿式を問わず利用できるが、アルコールを媒体とするボールミル方法が最も好ましい混合方法である。

【0010】混合を終えた原料粉末は、必要であれば脱媒・乾燥処理を行った後、坩堝に移し、熔融を行う。坩堝はモリブデン製が使用出来る。この熔融温度は組成によって異なるが、例えば $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の場合、 $1900\sim 2000^\circ C$ である。加熱の雰囲気は空气中でよいが、雰囲気圧力は減圧下で行うのが好ましく、 $300\text{ Torr}$ 以下、好ましくは $10\text{ Torr}$ 以下とするのが良い。熔融は所定温度までの加熱が可能であれば公知の加熱方法、例えばアーク溶融炉等を使用して実施できるが、後述する一方向凝固装置を兼用するのも好ましい方法である。

【0011】得られた原料固体については、一方向凝固装置にセットし、再度融解させ、熔融物を熱源から下方に遠ざけながら冷却凝固させる一方向凝固処理を加える。この時、熔融物の熱源からの相対的移動が可能であれば、原料融解に使用した装置をそのまま使用し、引き続き一方向凝固処理を加えて本発明の凝結体を得ることが出来る。熔融物を自然凝固させた後、一旦取り出し、一方向凝固用の装置に移し替え、再度融解させた後、一方向凝固処理を加えることも出来る。この場合には、融解装置から取り出した凝固体を粉碎処理を加え、粉碎物を再度、凝固用坩堝に仕込んで一方向凝固させても良い。

【0012】一方向凝固においては、例えば、熔融物の入った坩堝を熱源から下方に一定速度で遠ざけながら凝結させるが、熱源に対する熔融物の移動は相対的なものであり、熱源を上方に動かしても良いし、逆に熱源は固定し坩堝を下方に動かしても良い。移動は、左右に行うことも出来る。一方向凝結における坩堝の熱源に対する相対移動速度、すなわちセラミック複合材料の成長速度は、速すぎると気泡またはボイドの生成を招き、高温下における機械的特性に優れたセラミック複合材料が得られず、逆に遅すぎると生産性が低くなる問題が生じることから、 $500\text{ mm/時間}$ 以下、好ましくは $1\sim 100\text{ mm/時間}$ の範囲で、成分組成に応じて設定することになる。

【0013】一方向凝固は、減圧下で行うことが好ましい。強度発現に悪い影響を与える、凝固体中のコロニ

一、気泡の発生を抑制することが出来るからである。 $10^{-3}\text{ Torr}$ 以下の雰囲気は特に好ましく、凝固体中のコロニー、気泡の生成が、電子顕微鏡では観察されなくなる程度にまで抑制出来る。

【0014】一方向凝固は、公知の方法・装置を使用し行うことができる。高周波誘導コイルを使用し金属製坩堝で加熱する方法・装置が好適に使用できるが、坩堝又はヒーターの少なくとも一方が上下方向又は左右方向に移動可能にされる。また、真空ポンプに接続され、坩堝の置かれた雰囲気を所定圧まで減圧できる構造となっているものが好ましい。坩堝のみを排気ラインに接続された円筒状容器に入れ、容器外部からの加熱が可能な構造にしても良いし、全体を、系内の減圧が可能なチャンパー内にセットしても良い。尚、一方向凝固における条件のコントロールの方法、すなわち、雰囲気圧力及び温度、及び坩堝の移動速度調整は、公知の方法で行うことが出来る。

【0015】凝固体中で各相は複雑な形状をとる。A、B、Cの各相は、島状にも存在しえるが、一般的に三次元的連続組織を形成することができ、実質的に三次元的連続組織をしている可能性が高い。凝固体の電子顕微鏡による観察結果からは、凝固体中において、少なくともB相は凝固方向に配向して発達していると考えられる。また、B相については、組成、条件によっては凝固方向と垂直な方向への発達も認められ、この場合にはB相による3次元のネットが形成されていると見られる。B相間の隙間に存在するA、C相の形状についても、現時点ではハッキリしないが、A相は、B相同様、凝固方向にまたは凝固方向及び凝固方向と垂直な方向へ発達し3次元のネットを形成しているとも見えるし、B相、C相間の隙間を埋めるマトリックスとも見える。C相はB相同様、凝固方向に発達している様に見える。このような凝固体中の結晶相の構造は、構成酸化物の種類、凝固条件などによって制御することができる。尚、本発明で言う凝固方向とは、一方向凝固工程における、熱源に対する熔融物すなわち坩堝の移動方向を意味する。

【0016】本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、そのまま使用対象に使用することができる。また、本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、使用対象に対応したサイズ、形状に加工した後、部材として、また、必要に応じて他の部材と組合わせて、使用出来る。また、繊維状或いは粉末状にして、超合金或いは各種セラミックスの分散強化材として使用することも出来る。

【0017】

【実施例】以下に、具体的例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

$\alpha-Al_2O_3$  粉末 (純度:  $99.99\%$ )、 $Y_2O_3$  粉末 (純度:  $99.999\%$ )、 $ZrO_2$  粉末 (純度:



好適な添加物である。

【0008】最終製品中の各金属の存在形態が酸化物であること、及び、製造においては減圧下空気中における高温の工程を通ることから、本発明の複合材料の原料としては、各種金属塩等の使用も可能であるが、重量減少が少なく有害物質を出さないこと、及び入手の容易さ等種々の要因から、当然、酸化物が最も好ましい出発原料物質である。

【0009】原料酸化物の混合は、一般的に行われている粉体混合方法が、乾式、湿式を問わず利用できるが、アルコールを媒体とするボールミル方法が最も好ましい混合方法である。

【0010】混合を終えた原料粉末は、必要であれば脱媒・乾燥処理を行った後、坩堝に移し、熔融を行う。坩堝はモリブデン製が使用出来る。この熔融温度は組成によって異なるが、例えば $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の場合、 $1900\sim 2000^\circ C$ である。加熱の雰囲気は空气中でよいが、雰囲気圧力は減圧下で行うのが好ましく、 $300\text{ Torr}$ 以下、好ましくは $10\text{ Torr}$ 以下とするのが良い。熔融は所定温度までの加熱が可能であれば公知の加熱方法、例えばアーク熔融炉等を使用して実施できるが、後述する一方向凝固装置を兼用するのも好ましい方法である。

【0011】得られた原料固体については、一方向凝固装置にセットし、再度融解させ、熔融物を熱源から下方に遠ざけながら冷却凝固させる一方向凝固処理を加える。この時、熔融物の熱源からの相対的移動が可能であれば、原料融解に使用した装置をそのまま使用し、引き続き一方向凝固処理を加えて本発明の凝結体を得ることが出来る。熔融物を自然凝固させた後、一旦取り出し、一方向凝固用の装置に移し替え、再度融解させた後、一方向凝固処理を加えることも出来る。この場合には、融解装置から取り出した凝固体を粉碎処理を加え、粉碎物を再度、凝固用坩堝に仕込んで一方向凝固させても良い。

【0012】一方向凝固においては、例えば、熔融物の入った坩堝を熱源から下方に一定速度で遠ざけながら凝結させるが、熱源に対する熔融物の移動は相対的なものであり、熱源を上方に動かしても良いし、逆に熱源は固定し坩堝を下方に動かしても良い。移動は、左右に行うことも出来る。一方向凝結における坩堝の熱源に対する相対移動速度、すなわちセラミック複合材料の成長速度は、速すぎると気泡またはボイドの生成を招き、高温下における機械的特性に優れたセラミック複合材料が得られず、逆に遅すぎると生産性が低くなる問題が生じることから、 $500\text{ mm/時間}$ 以下、好ましくは $1\sim 100\text{ mm/時間}$ の範囲で、成分組成に応じて設定することになる。

【0013】一方向凝固は、減圧下で行うことが好ましい。強度発現に悪い影響を与える、凝固体中のコロニ

一、気泡の発生を抑制することが出来るからである。 $10^{-3}\text{ Torr}$ 以下の雰囲気は特に好ましく、凝固体中のコロニー、気泡の生成が、電子顕微鏡では観察されなくなる程度にまで抑制出来る。

【0014】一方向凝固は、公知の方法・装置を使用し行うことができる。高周波誘導コイルを使用し金属製坩堝で加熱する方法・装置が好適に使用できるが、坩堝又はヒーターの少なくとも一方が上下方向又は左右方向に移動可能にされる。また、真空ポンプに接続され、坩堝の置かれた雰囲気を所定圧まで減圧できる構造となっているものが好ましい。坩堝のみを排気ラインに接続された円筒状容器に入れ、容器外部からの加熱が可能な構造にしても良いし、全体を、系内の減圧が可能なチャンバー内にセットしても良い。尚、一方向凝固における条件のコントロールの方法、すなわち、雰囲気圧力及び温度、及び坩堝の移動速度調整は、公知の方法で行うことが出来る。

【0015】凝固体中で各相は複雑な形状をとる。A、B、Cの各相は、島状にも存在しえるが、一般的に三次元的連続組織を形成することができ、実質的に三次元的連続組織をしている可能性が高い。凝固体の電子顕微鏡による観察結果からは、凝固体中において、少なくともB相は凝固方向に配向して発達していると考えられる。また、B相については、組成、条件によっては凝固方向と垂直な方向への発達も認められ、この場合にはB相による3次元のネットが形成されていると見られる。B相間の空隙に存在するA、C相の形状についても、現時点ではハッキリしないが、A相は、B相同様、凝固方向にまたは凝固方向及び凝固方向と垂直な方向へ発達し3次元のネットを形成しているとも見えるし、B相、C相間の空隙を埋めるマトリックスとも見える。C相はB相同様、凝固方向に発達している様に見える。このような凝固体中の結晶相の構造は、構成酸化物の種類、凝固条件などによって制御することができる。尚、本発明で言う凝固方向とは、一方向凝固工程における、熱源に対する熔融物すなわち坩堝の移動方向を意味する。

【0016】本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、そのまま使用対象に使用することができる。また、本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、使用対象に対応したサイズ、形状に加工した後、部材として、また、必要に応じて他の部材と組合わせて、使用出来る。また、繊維状或いは粉末状にして、超合金或いは各種セラミックスの分散強化材として使用することも出来る。

【0017】

【実施例】以下に、具体的例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

$\alpha-Al_2O_3$  粉末 (純度: 99.99%)、 $Y_2O_3$  粉末 (純度: 99.999%)、 $ZrO_2$  粉末 (純度:

99.99%)をエタノール媒体中で24時間湿式ボールミル混合した後エタノールを除去して、原料酸化物の混合粉末を得た。配合比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=65.8/15.6/18.6$ モル%である。混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み、坩堝を加熱炉にセットした。加熱炉は、高周波誘導コイルと、該コイルを貫通して上下移動可能な坩堝支持台より構成され、全体は、真空ポンプに接続され系内の減圧雰囲気化が可能となっているチャンパー内に設置されている。

【0018】溶融は減圧下で行った。真空ポンプを使用し、チャンパー内を $10^{-5}\text{Torr}$ に維持しながら高周波コイルを用いて誘導加熱し、坩堝内の混合粉末を溶融した。パイロメータで測定された坩堝内溶融物の温度は、 $1900^\circ\text{C}$ であった。一方向凝固は、上記融解物をチャンパーから取り出すことなく、溶融時と同一雰囲気下で坩堝を $50\text{mm/時間}$ の速度で降下しながら一方向凝固させ、目的とする凝固体を得た。

【0019】得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1(ア)は2000倍、図1(イ)は5000倍の写真である。図1(ア)(イ)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相、灰色部分がYAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )相、白色部分がイットリアを含んだジルコニア相である。白色部分は主にYAG相の周囲とアルミナ相の中に島状に観測される。また、電子顕微鏡写真で観察する限り、この凝固体には何れの相においてもコロニーや粒界相が存在せず、更に気泡やボイドも存在しない、すなわち構造的には欠陥のない組織より成り立っている。

【0020】凝固体を粉砕して得られた粉末のX線回折パターンを図2に示す。この図から、上記凝結体の構成相が、 $\alpha$ -アルミナ、YAG及びイットリアを含んだジルコニア相から成ることが確認される。図3には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折結果を示す。 $\alpha$ -アルミナ相の(300)面、YAGの(400)面、(800)面、イットリアが固溶したジルコニア相の(200)、(220)、(400)面の存在が確認される。この結果から、 $\alpha$ -アルミナ相及びYAG相は単結晶体であり、イットリア固溶ジルコニア相は多結晶体で存在することが分かる。

【0021】粉砕物については、更に、マックスサイエンス社製の高温X線回折装置を使用し、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。図4にその結果を示す。室温(RT)と $1500^\circ\text{C}$ では差異は認められず、本凝固体の構成各相が、室温～ $1500^\circ\text{C}$ の温度範囲では、相変化を起こさないことを示している。通常、ジルコニアセラミックスは、高温において単斜晶系から正方晶系への転移が起こり、機械的特性の低下が問題となるが、本発明の凝固体では、イットリアの存在によってジルコニアが安定化され、ジルコニア相転移の問題が解決されているものと考えられる。

【0022】凝固体から $3\text{mm}\times4\text{mm}\times36\text{mm}$ のテストピースを切出し、インストロン社製、超高温素材物理特性評価システムを使用し、高温における3点曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示す。本材料が、 $1700^\circ\text{C}$ においても、 $720\text{MPa}$ の曲げ強度を有していることが分かる。尚、3点曲げ強度測定は、他のサンプルについても、ここに示すものと同様の方法で行った。

【0023】

【表1】

表1

	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	強度 ( $\text{MPa}$ )
実施例1	1600	750
"	1700	720
実施例2	1600	800
"	1700	760
"	1800	700
比較例1	1600	350
"	1700	320
比較例2	1600	500
"	1700	380
比較例3	1600	410
"	1700	370

【0024】比較例1

ここでは、ジルコニア量を本発明の範囲外に設定した例を示す。希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $74.4/17.6/8.0$ モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図5に示す。凝固体組織中に、 $50\sim200\mu\text{m}$ の粗大粒が観察されるが、この粗大粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相およびYAG相の2相から成り、 $\text{ZrO}_2$  (又は $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物)相を含まないことが確認されている。この複合材料の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。 $1600^\circ\text{C}$ においても $350\text{MPa}$ の強度しか示さず、実施例1の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。

【0025】実施例2

ここでは希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。イットリアに代えて酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、純度:99.999%)を使用し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $65.9/15.4/18.7$ モル%とし、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を $20\text{mm/時間}$ とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図6に示す。

99.99%)をエタノール媒体中で24時間湿式ボールミル混合した後エタノールを除去して、原料酸化物の混合粉末を得た。配合比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 65.8/15.6/18.6$ モル%である。混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み、坩堝を加熱炉にセットした。加熱炉は、高周波誘導コイルと、該コイルを貫通して上下移動可能な坩堝支持台より構成され、全体は、真空ポンプに接続され系内の減圧雰囲気化が可能となっているチャンパー内に設置されている。

【0018】溶融は減圧下で行った。真空ポンプを使用し、チャンパー内を $10^{-5}\text{Torr}$ に維持しながら高周波コイルを用いて誘導加熱し、坩堝内の混合粉末を溶融した。パイロメータで測定された坩堝内溶融物の温度は、 $1900^\circ\text{C}$ であった。一方向凝固は、上記融解物をチャンパーから取り出すことなく、溶融時と同一雰囲気下で坩堝を $50\text{mm}/\text{時間}$ の速度で降下しながら一方向凝固させ、目的とする凝固体を得た。

【0019】得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1(ア)は2000倍、図1(イ)は5000倍の写真である。図1

(ア)(イ)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相、灰色部分がYAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )相、白色部分がイットリアを含んだジルコニア相である。白色部分は主にYAG相の周囲とアルミナ相の中に島状に観察される。また、電子顕微鏡写真で観察する限り、この凝固体には何れの相においてもコロニーや粒界相が存在せず、更に気泡やポイドも存在しない、すなわち構造的には欠陥のない組織より成り立っている。

【0020】凝固体を粉砕して得られた粉末のX線回折パターンを図2に示す。この図から、上記凝結体の構成相が、 $\alpha$ -アルミナ、YAG及びイットリアを含んだジルコニア相から成ることが確認される。図3には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折結果を示す。 $\alpha$ -アルミナ相の(300)面、YAGの(400)面、(800)面、イットリアが固溶したジルコニア相の(200)、(220)、(400)面の存在が確認される。この結果から、 $\alpha$ -アルミナ相及びYAG相は単結晶体であり、イットリア固溶ジルコニア相は多結晶体で存在することが分かる。

【0021】粉砕物については、更に、マックスサイエンス社製の高温X線回折装置を使用し、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。図4にその結果を示す。室温(RT)と $1500^\circ\text{C}$ では差異は認められず、本凝固体の構成各相が、室温～ $1500^\circ\text{C}$ の温度範囲では、相変化を起こさないことを示している。通常、ジルコニアセラミックスは、高温において単斜晶系から正方晶系への転移が起こり、機械的特性の低下が問題となるが、本発明の凝固体では、イットリアの存在によってジルコニアが安定化され、ジルコニア相転移の問題が解決されているものと考えられる。

【0022】凝固体から $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$ のテストピースを切出し、インストロン社製、超高温素材物理特性評価システムを使用し、高温における3点曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示す。本材料が、 $1700^\circ\text{C}$ においても、 $720\text{MPa}$ の曲げ強度を有していることが分かる。尚、3点曲げ強度測定は、他のサンプルについても、ここに示すものと同様の方法で行った。

【0023】

【表1】

表1

	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	強度 ( $\text{MPa}$ )
実施例1	1600	750
"	1700	720
実施例2	1600	800
"	1700	760
"	1800	700
比較例1	1600	350
"	1700	320
比較例2	1600	500
"	1700	380
比較例3	1600	410
"	1700	370

【0024】比較例1

ここでは、ジルコニア量を本発明の範囲外に設定した例を示す。希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $74.4/17.6/8.0$ モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図5に示す。凝固体組織中に、 $50\sim 200\mu\text{m}$ の粗大粒が観察されるが、この粗大粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相およびYAG相の2相から成り、 $\text{ZrO}_2$ (又は $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物)相を含まないことが確認されている。この複合材料の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。 $1600^\circ\text{C}$ においても $350\text{MPa}$ の強度しか示さず、実施例1の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。

【0025】実施例2

ここでは希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。イットリアに代えて酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、純度:99.999%)を使用し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $65.9/15.4/18.7$ モル%とし、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を $20\text{mm}/\text{時間}$ とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図6に示す。

す。図6において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成を有するエルビウムアルミニウムガーネット（以下、EAGと称す）相である。また、EAG相の周囲に存在しあるいは小さな点状に見える白色部分が酸化エルビウムを含んだジルコニア相である。この凝固体においても実施例1の凝固体同様、コロニーや粒界相の存在は確認されず、また気泡やボイドの存在も確認されず、構造的には欠陥のない組織より成り立っていることが分かる。

【0026】図7には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン測定結果を示す。観測される回折ピークは、 $\alpha$ -アルミナ相の(006)面、EAGの(400)面及び(800)面、酸化エルビウムが固溶したジルコニア相の(200)面が測定された。このことから $\alpha$ -アルミナ相、EAG相、酸化エルビウム固溶ジルコニア相は単結晶で存在することが分かる。該材料の、3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1700℃においても、760MPa以上の強度を有する。

#### 【0027】比較例2

ここでは、希土類酸化物を構成成分として含まない場合の例を示す。イットリアを添加せず、 $\alpha$ -アルミナ/ジルコニアの仕込み比を62.0/38.0モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。この凝固体についても、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。結果を図8に示す。この凝固体の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1600℃においても380MPaの強度しか示さず、実施例の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。なお、この比較例では、ジルコニアが希土類酸化物で安定化されていないために、800℃で正方晶系の回折ピークが観測され始め、ジルコニアの相転移の生起が確認された。比較例3

ここではアルミナと希土類酸化物としてのイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、純度：99.999%)のみを使用し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Y}_2\text{O}_3$ の配合比を82.0/18.0モル%と、且つ、一方凝固工程における増場の降下速度を20mm/時間とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な

断面組織の電子顕微鏡写真を図9(ア)に示す。図9

(ア)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成を有するイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)相である。各結晶相の寸法が10 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ であり、本発明の実施例を示す図1の写真を図9(ア)と同一縮尺で示した図9(イ)と比較すると、本発明の凝固体の組織の微細さが明らかである。この凝固体の3点曲げ強度の測定結果も表1に示す。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明のセラミックス複合材料は、高温強度、熱安定性が飛躍的に改善されたものであり、大気中1700℃の高温においても約700MPa以上の高い曲げ強度を示すものの提供も可能である。これは従来存在しなかったものである。ジェットエンジンや発電用タービンのタービンブレードを始めとする、過酷な雰囲気曝される各種高温材料として大きな改善効果をもたらす。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に属する複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図2】同材料の室温における粉末X線回折パターン。

【図3】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図4】同材料の高温領域における粉末X線回折パターン。

【図5】本発明に属さない複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図6】本発明の複合材料他の例の、凝固体の凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図7】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図8】本発明に属さない複合材料他の例の、高温領域における粉末X線回折パターン。

【図9】比較例及び実施例の複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。